

Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004  
EP03/03091

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED  
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 OCT 2003
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 13 263.1

**Anmeldetag:** 25. März 2002

**Anmelder/Inhaber:** Polymer Engineering GmbH, Rudolstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen  
Herstellung von Copolyamid oder Polyamid

**IPC:** C 08 G 69/28

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 4. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert



## Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid oder Polyamid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid oder Polyamid der im Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 6 genannten Art.

Für die Polymerisation von adipinsäurem Hexamethyldiamin (AH-Salz) oder Adipinsäure und Hexamethyldiamin wird bekannterweise als Ausgangsprodukt eine wässrige AH-Salzlösung, die in einem Druckreaktor auf eine Temperatur im Bereich von 220 – 280° C erwärmt wird, eingesetzt, mit dem Ziel, ein AH-Vorkondensat herzustellen, bei welchem die  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Hexamethyldiamins mit den  $\text{COOH}$ -Gruppen der Adipinsäure reagiert haben.

Es ist bekannt, dass die wässrige adipinsäure Hexamethyldiaminlösung unter einem Druck, der kleiner als der aus der Lösung entstehende Dampfdruck ist, bei gleichzeitiger Verdampfung des Wassers erwärmt wird und das am leichtesten flüchtige, ausgetriebene Hexamethyldiamin in einer Kolonne zurückgehalten und dem Polymerisationsprozess wieder zugeführt wird (US-PS 2 689 839; US-PS 3 960 820). Bei der Entspannung eines solchen Vorkondensats kann Hexamethyldiamin in geringem Umfang entweichen. Zum Ausgleich des viskositätsabsenkenden Säureüberschusses wird Hexamethyldiamin im Überschuß zugesetzt (US 3 193 535; DE 2 417 003). Eine Entwässerung und Nachkondensation der Polyamidschmelze wird nach bekannten Verfahren vorgenommen.

Aus der DE-A1 196 21 088 ist es weiterhin bekannt, durch eine geschlossene Fahrweise der ersten Verfahrensstufe in einem Polymerisationsreaktor unter dem vollen, sich bei entsprechender Reaktionstemperatur einstellenden Druck, die vollständige Umsetzung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Hexamethyldiamins und der  $\text{COOH}$ -Gruppen der Adipinsäure zu erreichen. Hierbei muß jedoch in dem Polymerisationsreaktor ein Teil des verdampfenden Wassers bei hohem Druck und hoher Temperatur abgetrennt werden, was einen hohen Energieaufwand erfordert, ohne dass Diaminverluste vollständig vermieden werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem bzw. bei der die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten Diaminverlusten erfolgen kann.

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 bzw. 6 angegebenen Merkmale gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der Vorrichtung wird das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet, und das Austreiben des Wassers erfolgt lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen.

Auf diese Weise kann die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten Diaminverlusten erfolgen.

Das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenen Reaktionsbestandteilen wird vorzugsweise über ein Rektifizierverfahren, in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet.

Eine bevorzugte technische Lösung für das Rektifizierverfahren ist eine Rückflussskolonne.

Von größter Bedeutung beim Einsatz von Rektifizierverfahren im Gesamtverfahren ist der Einsatz von Rückflussskolonnen für die Verfahrensstufen, aus denen Wasser an die Umgebung abgeführt wird. Es wird dadurch der Verlust von reaktivwirkenden Bestandteilen soweit minimiert, dass keine merkliche Beeinflussung der Endviskosität des Polyamids auftritt.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt.

Das Austreiben des Wassers in der Rückflussskolonne kann bei einer Temperatur von unter 120°C erfolgen, wobei in der Rückflussskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen ersten Druckreaktor auf, dem ein Wärmetauscher vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner mindestens ein Nachkondensationsreaktor nachgeschaltet ist, wobei der Gasraum des Druckreaktors unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators verbunden ist, und Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators über eine Rückflussskolonne und eine Abtauchung ausgetrieben wird.

Die in der Rückflussskolonne abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile werden in den Nachkondensator zurückgeleitet.

Die Trennung in der Rückflussskolonne kann bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform der Vorrichtung noch näher erläutert.

Die Zeichnung zeigt in einer schematischen Darstellung die erfindungsgemäße Anordnung der Verfahrensstufen für die kontinuierliche Herstellung von Copolyamid:

Eine Anlage zur Herstellung von Polyamid aus wässrigen AH-Salz ohne Zugabe von Caprolactam, gegebenenfalls noch mit Stabilisatorzusätzen, wie z. B. Propionsäure, unterscheidet sich nur dadurch von der Vorrichtung nach der in dieser Zeichnung dargestellten Ausführungsform, dass kein Laktam dosiert wird, der Vorwärmer außer Betrieb ist und die Möglichkeit besteht, den Druck auch nach der Rückflussskolonne zu regeln.

### Ausführungsbeispiel 1:

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform wird adipinsaures Hexamethylendiamin (AH-Salz) und Laktam zu Copolyamid umgesetzt. Wässriges AH-Salz und Laktam werden über jeweils einen Vorwärmer 1a, 1b in einen Druckreaktor 2  
 5 eingeleitet. Gegebenenfalls werden Stabilisatoren und andere Zusätze nach der Vorwärmung eindosiert.

Für ein spezielles Produkt wurden 3100 g/h einer wässrigen AH-Salz-Lösung und 9800 g Caprolactam/h dosiert. Im Schnitt betrug das Gewichtsverhältnis zwischen AH-Salz  
 10 und Caprolactam 20 %. Die Systemtemperatur im Druckreaktor betrug 265 °C

Der Gasraum des Druckreaktors 2 ist über eine Rückflusskolonne 7 und einen Druckregler 10 mit dem Gasraum eines Nachkondensators 5 verbunden.

15 Am Druckregler 10 wurde ein Druck von 10 bar (Ü) eingestellt. Am Kopf des Nachkondensators 5 kurz unterhalb der Produktoberfläche ist ein Heizregister 5.1 eingebaut, welches das Wasseraustreiben unterstützt.

Zur Vergleichmäßigung des Reaktionsablaufes im Druckreaktor 2 ist die  
 20 Rückflusskolonne 7 vor dem Druckregler 10 förderlich; das in dem Druckreaktor 2 hergestellte niederviskose Polymerisat wird über eine Pumpe 3 niveaugeregt und über einen Schmelzetrockner 4 in den Nachkondensator 5 eingeleitet. Der Nachkondensator 5 kann auch über einen weiteren Druckregler 11 unter geringem Überdruck bis 2 bar gehalten werden. Dieses ist insbesondere zweckmäßig bei hohem  
 25 prozentualen Einsatz von AH-Salz im Ausgangsmaterial ab 80 % und niedriger Ziel-Viskosität, wie für textile Seidenherstellung als Ausgangsmaterial erforderlich.

In dem Schmelzetrockner 4 wird das Vorpolymerisat auf 280° C erwärmt, wobei gleichzeitig das im Überschuß vorhandene Wasser verdampft wird. Dieses  
 30 Vorpolymerisat wird im Nachkondensator 5 auf Normaldruck entspannt, wobei zur besseren Wasserausgasung das Vorpolymerisat über eine Entgasungsfläche und den unterhalb des Schmelzeniveaus befindlichen Wärmeübertrager 5.1 geführt wird. Das überschüssige Wasser wird druckgeregelt über eine Rückflusskolonne 8 und eine

Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt.

Die Produktverweilzeit in dem Nachkondensator 5 beträgt beispielsweise 5 Stunden. In der Rückflussskolonne 8 erfolgt eine Trennung des Gasmisches. Das  $\epsilon$ -Caprolactam läuft in den Nachkondensator zurück. Das Wasser verläßt den Polymerisationsprozeß.

Zum Austreiben dieses Wassers wird heißer Stickstoff in den Nachkondensator 5 so geleitet, dass aus der PA-Schmelze Wasser gut ausdiffundieren kann. Dieser Stickstoff und das Wasser werden über die Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt. Besonders vorteilhaft ist die Aufheizung des Stickstoffs vor Eintritt in den Nachkondensator. Dieses ist in der Abbildung nicht dargestellt.

Es wurde Copolyamid mit einem mittleren Schmelzpunkt von 189 °C und einer Lösungsviskosität, gemessen in 98 %iger Schwefelsäure von 2,7 produziert.

Das Temperaturniveau für die Trennung in der Rückflussskolonne 8 kann gegenüber bekannten Verfahren, bei denen eine zusätzliche Rückflussskolonne an einem ersten Druckreaktor unbedingt erforderlich ist, wesentlich abgesenkt werden, nämlich auf minimal 100°C, wodurch Diaminverluste wesentlich verringert werden.

Der Gesamtextrakt nach dem Nachkondensator 5 betrug 7,8 %. Das Material wurde anschließend extrahiert und getrocknet.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Zur Herstellung von PA66 wurde eine wässrige AH-Salz-Lösung auf > 220 °C im Vorwärmer 1 b vorgewärmt, wobei im Vorwärmer auch Wasser verdampft wurde. Die Systemtemperatur im Druckreaktor 2 betrug 265 °C, die Produktverweilzeit 1 Stunde.

Über die Pumpe 3 und die Schmelzetrocknung 4 wurde das Polyamid 66 in den Nachkondensator 5 eingespeist. Die Produktverweilzeit betrug 3 Stunden. Über die Pumpe 6 wurde das Polyamid 66 zum Granulierverfahren dosiert.

Im Druckreaktor 2 wurde ein Druck von 22 bar eingestellt. Wasser und Amin wurden über die Rückflussskolonne 7 und den Druckregler 10 in den Gasraum des Nachkondensators 5 geleitet. Entgast wurde aus dem Nachkondensator 5 über die Rückflussskolonne 8 und den Druckregler 11 in die Abtauchung 9. Am Druckregler 11 wurden 0,3 bar eingestellt. Der Gasraum des Nachkondensators wurde mit Stickstoff inertisiert. Es wurde Polyamid 66 mit einer Viskosität in LV-Einheiten von 2,2 hergestellt.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid und Polyamid, dessen Ausgangsmaterial aus adipinsäurem Hexamethylendiamin (AH-Salz) und Wasser sowie im Fall von Copolyamid zusätzlich aus Laktam besteht, mit einer ersten Verfahrensstufe, die unter Druck bei Temperaturen zwischen 180 und 280° C durchgeführt wird, wobei nach dem Durchlauf der ersten Verfahrensstufe das Vorpolymerisat zumindest einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt wird, aus der das verdampfte Wasser entfernt und/oder mit Inertgas ausgetrieben wird, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird und das Austreiben des Wassers lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird, aus der das dampfförmige Abprodukt über eine Rückflussskolonne außerhalb der Verfahrensgrenze und/oder in den Gasraum der nächsten Verfahrensstufe geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Austreiben des Wassers in der Rückflussskolonne bei einer Temperatur am oberen Ende der Rückflussskolonne von unter 120°C erfolgt, und dass in der Rückflussskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem ersten Druckreaktor (2), dem ein Wärmetauscher (1) vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner (4)

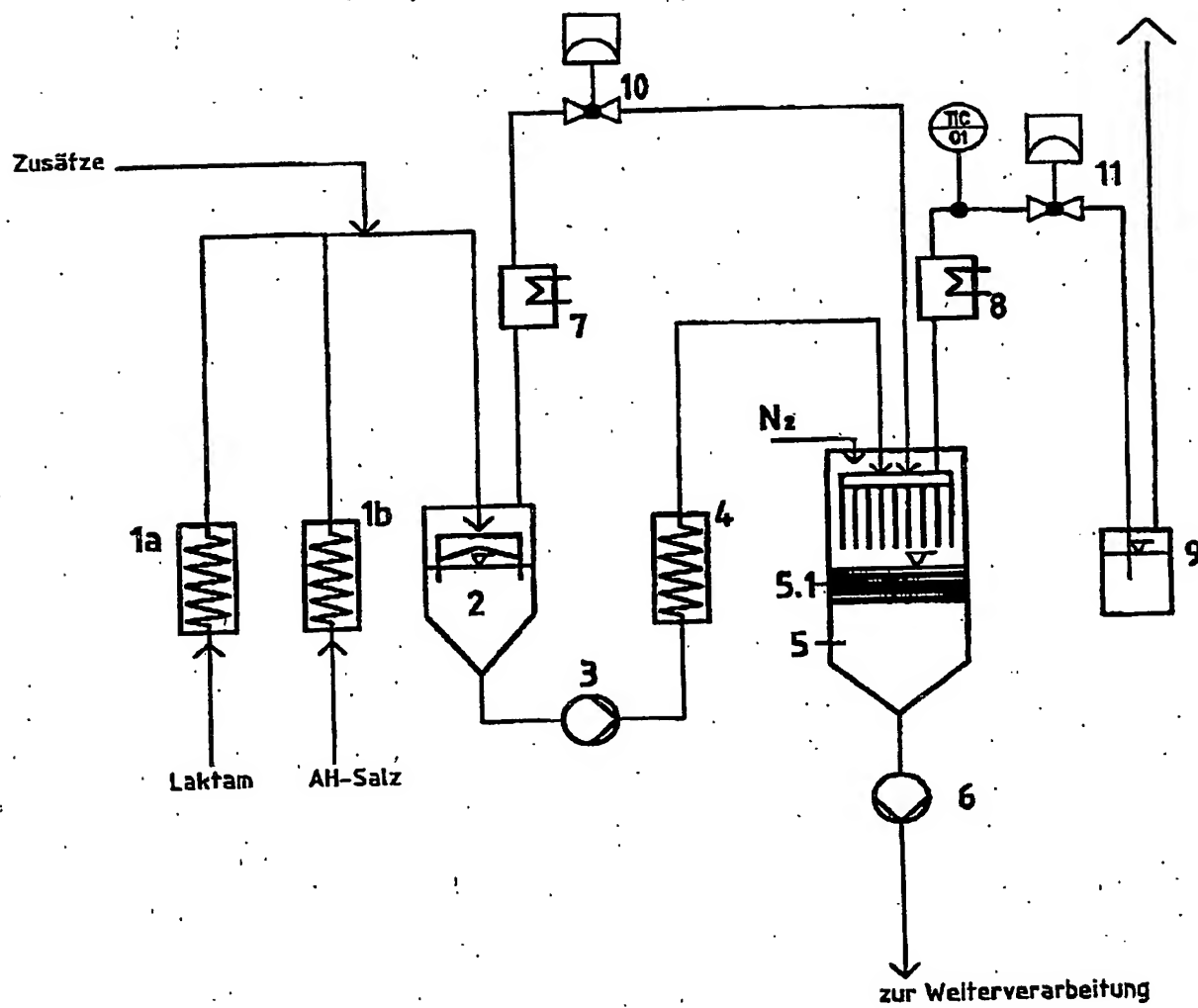


mindestens ein Nachkondensationsreaktor (5) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasraum des Druckreaktors (2) unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators (5) verbunden ist, und dass Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators (5) über eine Rückflussskolonne (8) und eine Abtauchung (9) ausgetrieben wird..

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Rückflussskolonne (8) die abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile in den Nachkondensator (5) zurückgeleitet werden.

10

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in der Rückflussskolonne (8) bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgt.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**